

TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

Patent number: JP5027476
Publication date: 1993-02-05
Inventor: SHIRAIISHI KEIKO; YAMASHITA YUJI; KAWASE HIROMITSU
Applicant: RICOH KK
Classification:
- international: G03G9/087
- european:
Application number: JP19910203960 19910718
Priority number(s): JP19910203960 19910718

Report a data error here

Abstract of JP5027476

PURPOSE:To provide a low-cost toner for developing an electrostatic charge image having excellent electrification controlling property and flowability and capable of forming a high quality image with excellent line reproducibility, dot reproducibility and halftone reproducibility fit for a digital latent image. **CONSTITUTION:**In this toner for developing an electrostatic charge image based on polymer particles and a colorant, the polymer particles are obtd. by dispersion-polymerizing a fluorine-contg. vinyl monomer and one or more among a styrene monomer, a (meth)acrylic acid deriv. and a vinyl monomer. Fluorine exists especially on the surfaces of the polymer particles.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-27476

(43)公開日 平成5年(1993)2月5日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087		7144-2H	G 0 3 G 9/ 08	3 2 5
		7144-2H		3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平3-203960	(71)出願人	000008747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成3年(1991)7月18日	(72)発明者	白石 桂子 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	山下 裕士 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	川瀬 広光 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74)代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【目的】 帯電制御と流動性に優れ、デジタル潜像に適したライン再現性、網点再現性、ハーフトーン再現性に優れた高品質画像を形成できる、しかも低コストの静電荷像現像用トナーを提供する。

【構成】 重合体粒子と着色剤とを主成分とする静電荷像現像用トナーに於いて、該粒子が含フッ素ビニル単量体及びスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸誘導体、ビニル系単量体から選ばれた1種又は2種以上とを分散重合して得られた重合体粒子、殊に該粒子の表面にフッ素の存在する重合体粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体粒子と着色剤とを主成分とする静電荷像現像用トナーに於いて、該重合体粒子が含フッ素ビニル単量体を分散重合して得られた反応物を含む重合体粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 前記重合体粒子を構成する原料単量体として、含フッ素ビニル単量体、及びスチレン系単量体、アクリル又はメタクリル酸誘導体、ビニル系単量体から選ばれた1種又は2種以上とを用いたことを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 前記重合体粒子が、表面にフッ素の存在する粒子であることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、再現性に優れた高品質画像を形成する静電荷像現像用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真感光体や静電記録体などの上に形成された静電潜像を現像する手段としては、結着樹脂中に染料、顔料等の着色材、更には必要に応じて帯電制御剤などを分散させたトナー、あるいはこのトナーを個体キャリアと混合した、一成分型ないし二成分型乾式現像法が多く利用されている。近年の高画質化に伴い前記トナーに小粒径であること、粒度分布が狭いこと、帯電制御剤が均一に分散されていることなどが要求されている。従来のトナーの一般的な製造方法、即ち樹脂、染料、顔料、帯電制御剤を熔融混練し、機械式あるいは空気衝突式の粉碎機にて粉碎、分級を行う方法で制御されたトナーにおいては、特に小粒径で狭い粒度分布のものを得ようとした場合、生産能力や収率が著しく低下し、コスト高になるのはもちろん、粒径を小さくする程、帯電制御剤の分散不均一によるトナー帯電特性不良が発生する。又、粉碎で得られた粒子の表面形状はかなり突起物が多く、キャリアあるいはトナー薄膜化用部材への融着が生じ易くなる。更に、本来トナー表面で機能を発揮する高価な帯電制御剤等がトナー内部にも含有されており、高コストになるという欠点がある。

【0003】そこで、粉碎工程を必要としない重合法による製造方法が提案されてきた。例えば、着色顔料及び帯電制御剤を内部に含有する核体粒子を形成する懸濁重合法があるが、この方法は表面に付着する分散安定剤、界面活性剤等の除去が困難で帯電劣化を起こし易く、しかも内部含有重合では小粒径且つ狭粒度分布（ $10\mu\text{m}$ 以下）のものを安定的に製造することが困難であり、分級工程を必要とする。

【0004】一方、単量体を該単量体は溶解し得られる共重合体は溶解しないような溶剤中で重合し粒子形成をする分散重合法があり、この方法では、分級工程を行わ

ずに小粒径且つ狭粒度分布（ $10\mu\text{m}$ 以下）のものを安定的に製造することができるが、やはり粒子表面の分散安定剤、界面活性剤などの除去が困難で帯電劣化を起こし易い。前記の方法で簡単に小粒径且つ狭粒度分布のものが得られるようになったが、帯電劣化の問題が残り、また、新たに小粒径による流動性の悪さが問題とされてきた。

【0005】また、以前から流動性、帯電制御の目的でフッ素系成分が添加されている。例えば、特開昭57-41646号公報では、重合性単量体としてフッ素系単量体を用い、さらにフッ素系界面活性剤の存在下で重合を行っている。この場合界面活性剤がトナー表面に残存し環境特性が悪くなる。また懸濁重合法なので分級工程が必要という欠点も持っている。特開平1-136164号公報では、流動性の改良だけでなく、Tgのコントロールや低コスト化という目的も含めたために、フッ素系単量体がトリフルオロエチルアクリレートに限定されてしまっている。しかも懸濁重合であり、粒子の単分散性は分散重合より劣るという欠点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高価な含フッ素ビニル単量体の使用量を少量に抑えて、低コストで帯電制御と流動性に効果を発揮させ、デジタル潜像に適したライン再現性、網点再現性、ハーフトーン再現性に優れた高品質画像を形成する静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

【0007】

【問題を解決するための手段】本発明によれば、重合体粒子と着色剤とを主成分とする静電荷像現像用トナーに於いて、該重合体粒子が含フッ素ビニル単量体を分散重合して得られた反応物を含む重合体粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供され、また該重合体粒子を構成する原料単量体として、含フッ素ビニル単量体、及びスチレン系単量体、アクリル又はメタクリル酸誘導体、ビニル系単量体から選ばれた1種又は2種以上とを用いたことを特徴とする前記静電荷像現像用トナーが提供され、更に、前記重合体粒子が、表面にフッ素の存在する粒子であることを特徴とする前記静電荷像現像用トナーが提供される。

【0008】本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討した結果、含フッ素ビニル単量体を分散重合して得られた反応物を含む重合体粒子が、小粒径で粒子径分布の狭い静電荷像現像用トナーを得るのに有効であることを知見し、本発明に至ったものである。

【0009】すなわち、本発明は、主成分が重合体粒子と着色剤からなる静電荷像現像用トナーに於いて、前記重合体粒子が分散重合によって製造された含フッ素ビニル単量体反応物を含む重合体粒子であることを特徴とするものであり、また、本発明のトナーは、重合体粒子の表面にフッ素が存在することを特徴とするものである。

3

そして、本発明のトナーは、含フッ素ビニル単量体を他の原料単量体の重合中または重合後に添加して重合する分散重合工程と、染料を溶媒中で染着する工程とからなる方法によって製造される。

【0010】本発明において製造されたトナーは、粒子径分布の狭いトナーであるが、狭い粒子径分布とは、コールターマルチサイザー（コールターエレクトロニクス社製）において100 μ mのアパチャーチューブを用いた時、アパチャーカレント等の設定はオートマチックで測定した際の（3万個以上のカウント値）体積平均粒子径（ d_v ）と個数平均粒子径（ d_n ）の比が $1.00 \leq (d_v/d_n) \leq 1.15$ の範囲の粒度分布を意味する。重合終了後の粒子径分布としては、 d_v/d_n が1.10以下が望ましい。粒度分布がブロードであると粒子の着色が不均一に行われる。更に前記の d_v が1～20 μ mの範囲でなければならない。とくに10 μ m以下のトナーが高解像度の画像再現に最適である。また、本発明のトナー粒子においては、重合体粒子としてガラス移転点が40～90℃で、重量平均分子量が0.5～10万で100万以上の高分子量成分又は架橋成分が重量で5～50%含まれている事が、熱ローラーによる定着性と耐オフセット性を確保する意味で好ましい。

【0011】分散重合工程は、親水性有機液体に、該親水性有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、これに該親水性液体には溶解するが、生成する重合体は該親水性液体には膨潤されるかほとんど溶解しない、一種または二種以上のビニル単量体を加えて粒子形成する工程である。あらかじめ、目的の粒子径よりは小さいが粒度分布の狭い重合体を利用して上述の系にて成長させる反応も含まれる。成長反応に利用する単量体は種粒子を製造したのと同じ単量体でもまた、別の単量体でもよいが、重合体は親水性有機液体に溶解してはならない。このような方法により得られた重合体分散液は、後記する染着工程において、そのまま使用することができ、製造工程の簡素化に寄与する。

【0012】本発明に於いて、親水性有機液体とは、用いられるビニル単量体を溶解して、得られた重合体粒子は溶解しない液体が用いられる。このような液体としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、変性エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、ペンシルアルコール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノ

4

エチルエーテル等のエーテルアルコール類などがあげられる。

【0013】これらの有機液体は一種もしくは二種以上の混合物を用いることができる。なお、アルコール類、及びエーテルアルコール類以外の有機液体で上述のアルコール類、及びエーテルアルコール類と併用することで、有機液体の生成重合体粒子に対して溶解性を持たせない条件下で種々SP値を変化させ、重合条件を変え生成される粒子の大きさ及び粒子同士の合一及び新粒子の発生を抑制することが可能である。これらの併用する有機液体としては、ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラブromエタン等のハロゲン化炭化水素類、エチルエーテル、ジメチルグリコール、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサ等のケトン類、ギ酸ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セルソルブアセテート等のエステル類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの酸類、ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン等の硫黄、窒素含有有機化合物類、その他水も含まれる。上記、親水性有機液体を主体とした溶媒に SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、その他の無機質イオンが存在した状態で重合を行ってもよい。又、重合開始時と重合途中、重合末期とそれぞれ混合溶媒の種類及び組成を変化させ生成する重合体粒子の平均粒子径、粒子径分布、乾燥条件などを調節することができる。

【0014】粒子製造時の分散安定剤の適当な例としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸又は無水マレイン酸等の酸類、あるいは水酸基を含有するアクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド等、ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等、又はビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等、アクリルアミド、メタクリル

アミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等の酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等の窒素原子、又はその複素環を有するもの等のホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース類、または上記親水性モノマーとスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のベンゼン核を有するもの又はその誘導体又はアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体との共重合体、更に、架橋性モノマー例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン等の共重合体も使用可能である。

【0015】これらの高分子化合物分散剤は、使用する親水性有機液体、目的とする重合体粒子の種及び種粒子の製造か成長粒子の製造により適宜選択されるが、特に重合体粒子同士の合一を主に立体的に防ぐ意味で重合体粒子表面への親和性、吸着性が高く、しかも親水性有機液体への親和性、溶解性の高いものが選ばれる。また、立体的に粒子同士の反発を高める為に、分子鎖がある程度の長さのもの、好ましくは分子量が1万以上のものが選ばれる。しかしあまり分子量が高くと、液粘度の上昇が著しく、操作性、攪拌性が悪くなり、生成重合体の粒子表面への析出確率のばらつきを与えるため注意を要する。又、先に挙げた高分子化合物分散剤の単量体を一部目的とする重合体粒子を構成する単量体に共存させておくことも安定化には効果がある。

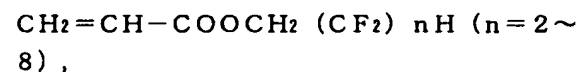
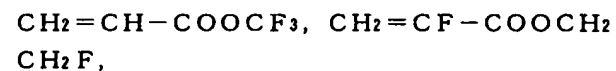
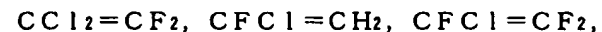
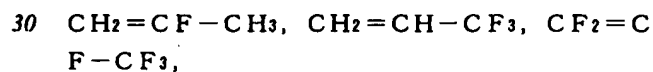
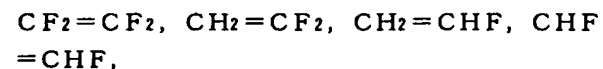
【0016】一般に種粒子製造時の高分子分散剤の使用量は目的とする重合体粒子形成用の重合性単量体の種類によって異なるが、親水性有機液体に対し、0.1~10

重量%更に好ましくは1~5重量%が好ましい。高分子分散安定剤の濃度が低い場合には生成する重合体粒子は比較的大径のものが得られ、濃度の高い場合には小粒子が得られるが、10重量%を越えて用いても小径化への効果は少ない。

【0017】また、これら高分子化合物分散剤と併用して無機化合物微粉体、界面活性剤を用いても、生成重合体粒子の安定化及び粒子径分布の改良を更に高めることができるが、成長反応の際に粒子同士の合一を防ぐ目的で添加するビニル単量体溶液や種粒子分散液に存在させて重合を行っても良い。初期に生成する粒子は親水性有機液体中と重合体粒子表面に平衡を保った分配された高分子分散剤安定剤によって安定化されるが、未反応のビニル単量体が親水性有機液体中にかなり存在する場合はいくぶん膨潤され粘着性を持ち、高分子分散安定剤の立体的反発力にうち勝って凝集してしまう。

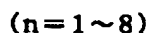
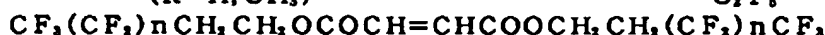
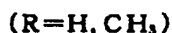
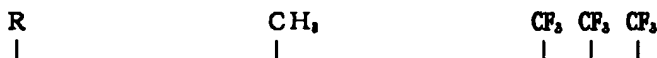
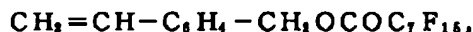
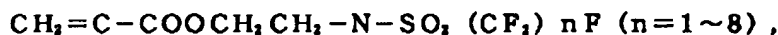
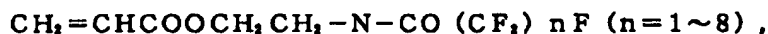
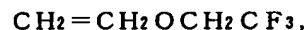
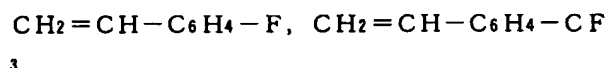
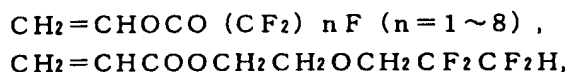
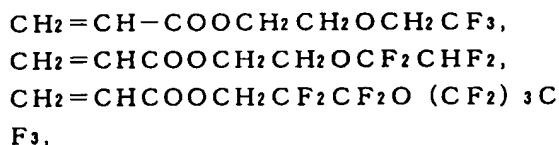
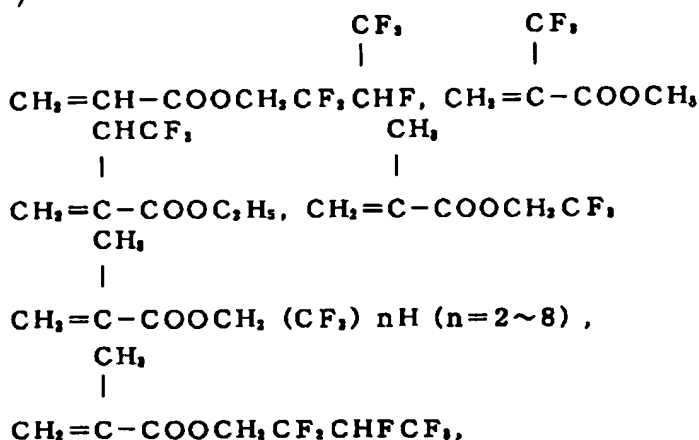
【0018】更に極端に親水性有機液体に対して単量体の量が多い場合は、生成する重合体が完全に溶解してしまう重合がある程度進行しないと析出してこない。この場合の析出の状態は粘着性の高い塊状物を形成する様式をとる。したがって粒子を製造する時の単量体の親水性有機液体に対する量はおのずと制限されることになり、親水性有機液体の種類によって多少異なるが、およそ100重量%以下、好ましくは50重量%以下が適当である。

【0019】本発明で使用される含フッ素ビニル単量体としては、以下のものなどがある。



7

8



【0020】本発明に於いて用いる含フッ素ビニル単量体以外のビニル系単量体とは、親水性有機液体に溶解可能なものであり、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸

メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、などの α -メチル脂肪酸モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類などからなる単独または相互の混合物及びこれらを50重量%以上含有し、これらと共重合し得る単量体との相互の混合物を意味する。

【0021】又、本発明に於ける重合体は、重合性の二重結合を二個以上有するいわゆる架橋剤を存在させて重合し、架橋重合してもよい。好ましく用いられる架橋剤として、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン及びそ

これらの誘導体である芳香族ジビニル化合物、その他エチレングリコールジメタクリレート、ジェチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、などのジェチレン性カルボン酸エステル、N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなど全てのジビニル化合物及び三個以上のビニル基を持つ化合物等が単独または混合物などで用いられる。このように架橋された種粒子を用いて成長重合反応を引き続いて行った場合には、生成する重合体粒子の内部が架橋されたものとなる。又、一方で成長反応に用いるビニル単量体溶液に上述の架橋剤を含有させた場合には粒子表面が硬化された重合体が得られる。

【0022】又、平均分子量を調節することを目的として連鎖移動定数の大きな化合物を共存させて重合を行ってもよい。例えば、メルカプト基を持つ低分子化合物や四塩化炭素、四臭化炭素などがあげられる。

【0023】上述のビニル単量体の中で含フッ素ビニル単量体は重合開始時から仕込んでいない方が好ましい。これは本発明の最も特徴とするところであり、含フッ素ビニル単量体は重合中又は一度重合が終了した後の重合液に仕込まれ重合される。この時含フッ素ビニル単量体のみでなく上述のビニル単量体、架橋剤、分散安定剤、又は、後から記載する重合開始剤などを併用してもよい。

【0024】本発明で含フッ素ビニルモノマーを重合中又は、重合後に添加して重合する理由は次の通りである。含フッ素ビニル単量体は少量で充分その効果を発揮する。しかも、内部にあるフッ素はその効果がほとんどなく、粒子表面に存在すれば充分である。高価な含フッ素ビニルモノマーを重合開始時から含んでいることは、効果の少ない内部にもフッ素を含むことになり、トナーのコストアップにつながる。また含フッ素ビニル単量体を後から添加することにより、粒子の内部を占めるビニル単量体が自由に選べ、T_g、分子量などの樹脂物性コントロールが容易となる。また、含フッ素ビニル単量体を後から添加した方が、重合開始時から含んでいる時より分散安定性がよく、凝集物のない粒度分布の狭い粒子が得られる。本発明で含フッ素ビニル単量体を添加する重合中、又は重合後とは、重合が開始し粒子が析出した後ならばいつでもよいが、重合開始からの時間が経過しているほど本発明の特徴が生かされる。本発明における含フッ素ビニル単量体の重合組成物全体に対する添加量は、添加の時期により異なるが、重合後期になるほど少量でよい。

【0025】本発明で使用する重合開始剤としては、使用される溶媒に可溶の通常のラジカル開始剤が使用さ

れる。たとえば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクテート、過硫酸カリウム等のような過酸化系開始剤あるいはこれにチオ硫酸ナトリウム、アミン等を併用した系などが用いられている。重合開始剤濃度はビニル単量体100重量部に対して0.1~10重量部が好ましい。重合は親水性有機液体に高分子分散剤を完全に溶解した後、1種又は2種以上のビニル単量体、重合開始剤等を添加し、反応槽内の流れが均一になるような速度で攪拌しながら、用いた開始剤の分散速度に対応した温度に加熱して行う。なお、重合初期の温度が生成する粒子径に大きな影響を与えるため、単量体を添加した後に温度を重合温度まで上げ、開始剤を少量の溶媒に溶かして投入した方が望ましい。

【0026】重合の際には窒素ガス、アルゴンガス等の不活性気体にて反応容器の空气中酸素を十分に追い出す必要がある。もし、酸素パージが不十分であると微粒子が発生し易い。

【0027】重合を高重合率域で行うには、5~40時間の重合時間が必要であるが、所望の粒子径、粒子径分布の状態で重合を停止させたり、又、重合開始剤を順次添加したり、高圧下で反応を行うことにより重合速度を速めることができる。

【0028】重合終了後は、そのまま染着工程に用いても良いし、沈降分離、遠心分離、デカンテーション等の操作により不必要な微粒子、残存モノマー、高分子分散安定剤などを除いた後に、重合体スラリーとして回収し、染着を行っても良いが、分散安定剤を除去しない方が染着系の安定性は高く、不要な凝集が抑制される。しかし精製を行なう場合は、染着に最も適した溶媒に置換することが可能というメリットもある。

【0029】染料を樹脂粒子に染着させるために用いる有機溶媒としては、使用する樹脂粒子が溶解しないもの、あるいは若干の膨潤をきたすもの、具体的には溶解性パラメータ〔SP値〕と使用する樹脂粒子の〔SP値〕との差が1.0以上、好ましくは2.0以上のものが使用される。例えば、スチレン-アクリル系樹脂に対しては、〔SP値〕が高いメタノール、エタノール、n-プロパノール等のアルコール系あるいは〔SP値〕が低いn-ヘキサン、n-ヘプタン等を使用する。もちろん〔SP値〕の差が大きいと、樹脂粒子に対する濡れが悪くなり、樹脂粒子の良好な分散が得られないため、最適な〔SP値〕差は2~5が好ましい。

【0030】染着に使用する染料は、使用する有機溶媒に対する溶解度〔D1〕と樹脂を溶解し得る有機溶媒に対する溶解度〔D2〕の比〔D1〕/〔D2〕が0.5以下であれば、どのような染料でも良いが、染着されたあとのトナーの粉体抵抗を高く維持するためには、分散

染料、油溶性染料及びバット染料が好ましい。抵抗が低い場合は転写率が劣化する恐れがある。

【0031】染色の方法としては、有機溶媒中に染料を分散溶解させ、その後樹脂粒子を分散させる。染料の樹脂粒子に対する重量比率は、着色度に応じて決定すればよいが、通常は樹脂粒子100重量部に対して1~50重量部を使用する。有機溶媒中に染料と樹脂粒子を分散させた後、液温度を樹脂粒子のガラス転移温度以下で且つガラス転移温度よりも20℃低い温度以上に保ち、30分~1時間程度攪拌することが望ましい。攪拌の方法は市販されている攪拌機、例えばホモミキサー、マグネチックスターラー等を用いて攪拌すればよい。

【0032】又、分散重合等で重合終了時得られるスラリー、つまり有機溶媒中に重合樹脂粒子が分散している状態の溶液に、染料を直接添加して前記の条件にて加熱攪拌してもよい。

【0033】粒子は、分散安定剤により安定化されており、染色温度を樹脂のガラス転移温度以上に上げて粒子同士の凝集、融着はおこらず、染色効率（使用した染料のうち樹脂中に取り込まれる割合）も高くなる。

【0034】染色に使用する染料としては、染色時に使用する溶媒への溶解度〔D1〕と、該樹脂粒子を溶解し得る有機溶媒への溶解度〔D2〕の比〔D1〕／〔D2〕が0.5以下であることが必要であるが、〔D1〕／〔D2〕が0.2以下であることが特に好ましい。該樹脂粒子を溶解し得る有機溶媒への溶解度〔D2〕は、樹脂粒子を最も良く溶解する溶媒を実質的に、あるいはSP値から決定し、溶解度〔D2〕を求めることが望ましい。樹脂を良く溶かす溶媒（樹脂のSP値±2のSP値を持つことが望ましい）に対する染料の溶解度が高いことは、すなわち樹脂と染料の親和性が高いことを意味する。〔D1〕／〔D2〕が0.5以上ではまったく染色しないか、着色が内部まで行われず不充分である。

【0035】染料としては、上記の溶解特性を満たせば、特に制限はないが、カチオン染料、アニオン染料等の水溶性染料は、環境変動が大きい恐れがあり、又トナーの抵抗が低くなり、転写率が劣化する恐れがある。従って、バット染料、分散染料、油溶性染料が好ましく、特に油溶性染料が好ましい。又、着色に応じて数種の染料を提供することもできる。

【0036】染色される染料と樹脂粒子との比率（重量）は、着色度に応じて任意に選択されるが通常は樹脂粒子100重量部に対して、染料1~50重量部が好ましい。

【0037】本発明における染料は、樹脂粒子及び染色時に使用する溶媒により適宜選択することができるが、例えば、染色溶媒にSP値の高いメタノール、エタノール等の、アルコール類を使用し、SP値9程度のスチレン-アクリル系樹脂を使用した場合、樹脂は染色溶媒に溶解しない。しかし、SP値9程度のアセトン、トルエ

ン、ベンゼン等の有機溶媒には、よく溶解する。

【0038】この場合、使用し得る染料としては例えば、

C. I. SOLVENT YELLOW (6, 9, 17, 31, 35, 100, 102, 103, 105)

C. I. SOLVENT ORANGE (2, 7, 13, 14, 66)

C. I. SOLVENT RED (5, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 143, 145, 146, 149, 150, 151, 157, 158)

C. I. SOLVENT VIOLET (31, 32, 33, 37)

C. I. SOLVENT BLUE (22, 63, 78, 83~86, 191, 194, 195, 104)

C. I. SOLVENT GREEN (24, 25)

C. I. SOLVENT BROWN (3, 9) が好ましい。

市販染料では例えば、保土ケ谷化学の愛染SOT染料Yellow-1, 3, 4, Orange-1, 2, 3, Scarlet-1, Red-1, 2, 3, Brown-2, Blue-1, 2, Violet-1, Green-1, 2, 3, Black-1, 4, 6, 8やBASFのSudan染料Yellow-146, 150, Orange-220, Red-290, 380, 460, Blue-670や

三菱化成のダイアレジンYellow-3G, F, H2G, HG, HC, HL, Orange-HS, G, Red-GG, S, HS, A, K, H5B, Violet-D, Blue-J, G, N, K, P, H3G, 4G, Green-C, Brown-Aや

オリエント化学工業のオイルカラーYellow-3G, GG-S, #105, Orange-PS, PR, #201, Scarlet-#308, Red-5B, Brown-GR, #416, Green-BG, #502, Blue-BOS, HN, Black-HBB, #803, EB, EX、住友化学工業のスミプラストルーGP, OR, レッドFB, 3B, イエローFL7G, GC、日本化薬カヤロンポリエステルブラックEX-SF300、カヤセットRed-B、ブルーA-2

R、等を使用することができる。もちろん、染料は、樹脂粒子と染色時に使用する溶媒の組合わせで適宜選択されるため、上記例に限られるものではない。

【0039】染色工程を終了後は、分散安定剤、残存モノマー、極微小粒子、及び未染色染料を除く必要がある。フィルターによる濾過、遠心沈降分離、液体サイクロン等による分離を行なえば良い。得られたものが湿ったケーキ状のものならば、ロータリーキルン、振動流動乾燥機などで乾燥され、スラリー状ならばスプレードライヤー、流動床式乾燥機等が使用できる。

【0040】

【実施例】

実施例1

攪拌翼、冷却コンデンサー、窒素ガス導入管を取り付け＊

エタノール

70重量部

蒸留水

30重量部

ポリビニルピロリドン

4重量部

攪拌翼を回転させポリビニルピロリドンを完全に溶解さ

せた。次に以下の組成のものを容器内に仕込んだ。

スチレン

28重量部

エチルアクリレート

10重量部

n-ブチルメタクリレート

2重量部

エチレングリコールジメタクリレート

0.2重量部

四塩化炭素

0.03重量部

過酸化ベンゾイル

0.6重量部

引き続き攪拌翼を回転させながら、容器内に窒素ガスを吹き込み完全に酸素を追い出したところで、水槽内を50±0.1℃に昇温して重合を開始した。2時間後に水※

※槽内に65±0.1℃に昇温し、反応速度を上げた。さらに4時間後、次の含フッ素ビニル単量体を滴下した。

テトラフルオロプロピルメタクリレート

1重量部

エタノール

5重量部

反応開始から12時間後に室温に冷却して分散液を得

★回行い、最後に、エタノール50重量部、蒸留水50重

た。一部サンプリングしてガスクロマトグラフィーで内部標準法による測定を行った結果、重合率は90%を越えていることを確認した。また、コールターマルチサイザー(100μmアパチャーチューブ)による粒度分布測定では、体積平均粒子径6.83μm、個数平均粒子径6.04μm、その比が1.131であった。エタノール20重量部とソルベントブラック31重量部を加熱溶解し、1μmのフィルターで非溶解分を取り除いたもののうち10重量部を、この分散液120重量部に加え、50℃で一時間攪拌した。その後染着液を室温に冷却し、遠心沈降し、上澄みを除き、エタノール70重量部、蒸留水30重量部の混合溶媒に再分散する操作を2★

20 量部の混合溶媒に再分散した。濾別後風乾し40℃で3時間減圧乾燥することにより黒色に着色した樹脂粒子を得た。この着色樹脂粒子100重量部に酸化チタン0.3重量部をボールミルで10分間攪拌して本発明のトナーを得た。このトナーについて画像評価を行ったところ、解像度7.1本/mm、画像濃度1.40の鮮明な黒色画像を得た。また、3万枚のランニングにおいてもトナー補給の異常は見られず、初期の画像を維持した。

【0041】実施例2

実施例1と同様の反応容器内に次の組成のものを仕込んだ。

メタノール

90重量部

スチレン-無水マレイン酸共重合体

4重量部

攪拌翼を回転させスチレン-無水マレイン酸共重合体を溶解させた。次に以下の組成のものを容器内に仕込んだ。☆

☆だ。

スチレン

28重量部

ブチルアクリレート

12重量部

ジビニルベンゼン

0.2重量部

tert-ドデシルメルカプタン

0.2重量部

引き続き攪拌翼を回転させながら、容器内に窒素ガスを吹き込み完全に酸素を追い出したところで、水槽内を6◆

40 ◆5±0.1℃に昇温して次のものを注入した。

アゾビスイソプロピロニトリル

0.6重量部

メタノール

10重量部

すぐに白濁し重合が始まった。反応開始から18時間後に室温に冷却した。一部をサンプリングして重合率を測*

*定したところ、87%だった。重合の終了した分散液100重量部に次の組成のものを添加した。

スチレン

15重量部

トリフルオロエチルメタクリレート

1.5重量部

この時一緒にスチレン-無水マレイン酸共重合体0.2重量部をメタノール5重量部に溶解したものを添加し、再び水槽内を65±0.1℃に昇温し重合した。6時間

50 後室温に冷却し分散液を得た。一部サンプリングしてコールターマルチサイザー(100μmアパチャーチューブ)で粒度分布を測定したら、体積平均粒子径7.27

15

μm、個数平均粒子径6.59μm、その比が1.103であった。この分散液130重量部をフラスコに取り、スターラーで攪拌しながら、オイルブラックHBB（オリエント化学製）2.4重量部、及びオイルオレンジ201（オリエント化学製）0.6重量部を徐々に添加した。そのまま室温で24時間攪拌し続けた。この染着液を75μmのフィルターに通して未溶解染料の凝集物を取り除いた。その後染着液を遠心沈降し、上澄みを除き、メタノール50重量部、蒸留水50重量部の混合溶媒に再分散する操作を3回を行い、濾別後風乾し40℃で3時間減圧乾燥することにより黒色に着色した樹脂粒子を得た。得られた粒子全体の元素分析をしたところ、フッ素は検出されなかった。しかし、XPSで粒子の表面分析を行なった結果、少量であるがフッ素が検出された。これは粒子全体に対してはフッ素が少量すぎて検出できないが、粒子表面だけには検出される割合のフッ素があることを意味する。そのためこの結果より、フッ素が主に粒子表面に存有していることを確認した。このトナーで画像評価をしたところ高品質画像が得られ、5万枚のランニング後もトナー補給性に異常なく、初期の高画質を維持していた。

【0042】比較例

16

分散剤、溶媒、開始剤等を仕込んで重合し一度室温に冷却するところまでは、実施例2と同様の方法で行い分散液を得た。一部サンプリングしてコールターマルチサイザー（100μmアパチャーチューブ）で粒度分布を測定したら、体積平均粒子径6.24μm、個数平均粒子径5.54μm、その比が1.126であり分布の幅はあまり変わらなかった。次に、染着とその後の工程も同様の方法で行い画像評価をした。初期画像が解像度はよかったが、帯電が高いためか画像濃度が低かった。また、ランニング中にトナー補給がスムーズに行われず、画像濃度は低くなることがたびたびあった。このトナーを50℃で1週間保存したところ、底のトナーが凝集していた。

【0043】

【発明の効果】本発明のフッ素を含有させた重合体粒子からなる静電荷像現像用トナーは、流動性に優れた小粒径で粒子径分布の狭いトナーである。そのため、トナー補給がスムーズに行なわれ、高濃度の画像が得られる。またデジタル潜像に忠実に対応して、ハーフトーン再現性、解像力に優れた高品質画像が得られる。更に該トナーは、製造上も低コストで得られる。